

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-122327

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

G03G 5/147  
C08G 18/40  
// C08F 12/14  
C08F 20/10  
C08F 20/54  
C08G 65/40

(21)Application number : 10-296740

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 19.10.1998

(72)Inventor : WATANABE KAZUMASA  
SHIBATA TOYOKO  
FUJIMOTO SHINGO  
HAMAGUCHI SHINICHI  
KINOSHITA AKIRA

## (54) POSITIVELY ELECTRIFYING ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the durability, cleanability and the adhesion of paper dust by incorporating a specified resin binder having water repellency due to fluorine- or silicon-containing organic groups and enhanced compatibility with an electric charge transferring material due to an aromatic part.

**SOLUTION:** The positively electrifying electrophotographic photoreceptor has a binder obtained by crosslinking a resin having a part with a fluorine- or silicon-containing component in a side chain, a part containing an aromatic group in the principal chain or a side chain and a hydroxyl- or amino-containing part as repeating units in the top layer. The contact angle of the photosensitive layer of the photoreceptor to water is  $\geq 90^\circ\text{C}$ . A polyisocyanate compound may be used as a crosslinking agent. The adhesion of a toner and paper dust to the photoreceptor due to defective cleaning is not observed and wear is hardly caused in spite of a pigment-containing coating film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-122327  
(P2000-122327A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 2	G 0 3 G 5/147	5 0 2 2 H 0 6 8
	5 0 4		5 0 4 4 J 0 0 5
C 0 8 G 18/40		C 0 8 G 18/40	4 J 0 3 4
// C 0 8 F 12/14		C 0 8 F 12/14	4 J 1 0 0
20/10		20/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-296740

(22) 出願日 平成10年10月19日 (1998. 10. 19)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 渡邊 一雅

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 芝田 豊子

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 藤本 信吾

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正帯電電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い機械的な耐久性を有し、クリーニング特性および紙粉付着性が改善された正帯電電子写真感光体を提供することにある。本発明の第二の目的は、かかる性能に加えて電荷輸送物質との相溶性に優れ、電気的特性の湿度依存性が小さい正帯電電子写真感光体を提供することにある。

【解決手段】 繰り返し単位として①側鎖にフッ素原子、またはケイ素原子を有する成分をもった部分と②主鎖または側鎖に芳香族を含有する部分と③水酸基またはアミノ基を含有する部分を有する樹脂を架橋させたバインダーを最上層に有することを特徴とする正帯電電子写真感光体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繰返し単位として①側鎖にフッ素原子、またはケイ素原子を有する成分をもった部分と②主鎖または側鎖に芳香族を含有する部分と③水酸基またはアミノ基を含有する部分とを有する樹脂を架橋させたバインダーを最上層に有することを特徴とする正帯電電子写真感光体。

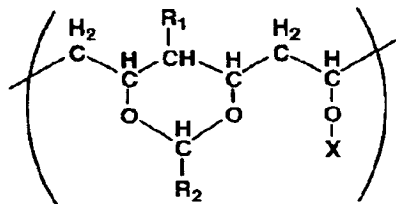
【請求項 2】 感光層の水に対する接触角が 90 度以上であることを特徴とする請求項 1 記載の正帯電電子写真感光体(1)

感光体。

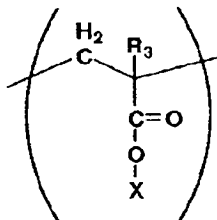
【請求項 3】 2 価以上のイソシアナート化合物を架橋剤に用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の正帯電電子写真感光体。

【請求項 4】 架橋前の樹脂が、下記一般式 (1) ~ (8) で表される部分構造から選ばれる少なくとも 1 つを有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の正帯電電子写真感光体。

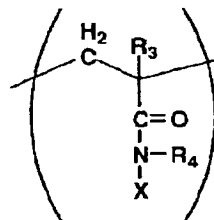
【化 1】



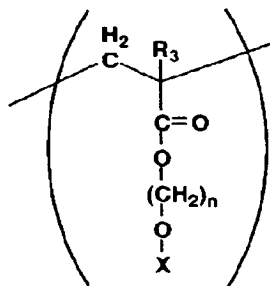
一般式(2)



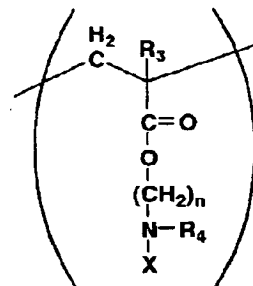
一般式(3)



一般式(4)



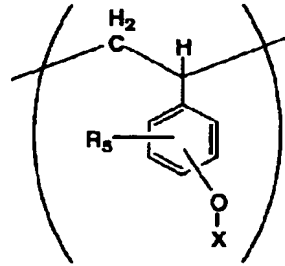
一般式(5)



【化 2】

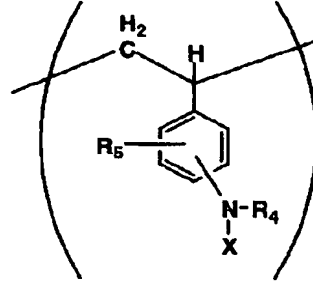
3

一般式(6)

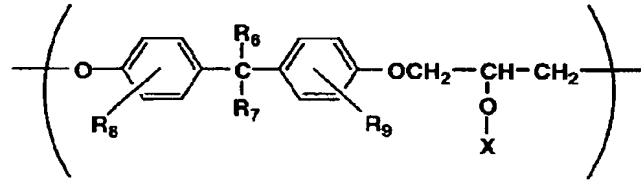


4

一般式(7)



一般式(8)



〔一般式(1)において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、一般式(1)～(8)に於いて、 $\text{X}$ は水素原子または(直接ないしカルボニル基を介して間接的に結合しているそれぞれ、アルキル基、アリール基または(フッ素原子もしくはケイ素原子を有する有機基))を表す。一般式(2)～

(7)において $\text{R}_3$ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}_4$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}_5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、数は一つとは限らない。 $n$ は正の整数を表す。一般式(8)において $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、数は一つとは限らない。〕

【請求項5】 顔料(G)のバインダー(B)に対する重量比(G/B)が1%以上である層を最上層に有することを特徴とする請求項1記載の正帯電電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは耐久性に優れた正帯電電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式の複写機が広く市場に出て30年以上にもなる。初期の頃は感光体として、セレン、酸化亜鉛または硫化カドミウムなどの無機光導電物質を用いた無機感光体が広く用いられてきたが、近年、低コストで毒性がなく、且つ加工性に優れ、目的に応じた選択の自由度が大きい有機電子写真感光体が主流になっている。

【0003】またオフィス環境を考え、コロナ放電時のオゾン発生が少ない正帯電感光体が発表されて来ている。しかしながら、この正帯電有機電子写真感光体でも様々な問題が内在している。

【0004】現在主流になっている負帯電電子写真感光体(図1)の場合は光電荷を発生する顔料を感光体の下層(導電性支持体の近傍)におき、そこで発生した正孔と電子の内、電子は近傍の導電性支持体へ逃がし、相対的に遠距離にある感光体表面への正孔の輸送はトリフェニルアミン誘導体などのアミン化合物を上層に設置し、対処している。これらのアミン化合物は溶解性が良いので感光体の表面は均一なものとなり、長時間の繰り返し使用でも減耗は比較的少なくて済み、10万回程度の耐刷性を持ったものが次々と発表されている。

【0005】しかしながら一方、正帯電の感光体の場合には、表面の正電荷を消去するためには負電荷を輸送す

る物質を使用することになるが、電子輸送能をもった化合物はキノン類を初めとして溶解性の乏しいものが多く、十分な性能を有するものは開発されていない。そこで顔料層を上層にした逆層構成電子写真感光体（図 3）や単層電子写真感光体（図 2）が正帯電有機電子写真感光体として提案されている。これらは、いずれも表面に近い部分で電荷を発生させ、エレクトロンの輸送距離を短くしたものであるが、表面層に顔料粒子を含み、感光体の機械的強度が低下し摩耗しやすくなるといった欠点がある。感光体の機械的強度を改良する目的で、例えばウレタン樹脂などの架橋性樹脂中に電荷発生物質を分散したもの（特開昭 51-23738 号）、電荷輸送層に架橋性樹脂を用いたもの（特開昭 56-48637 号）、更に感光層の上に保護層を設けた特開昭 56-48637 号が提案されている。

【0006】しかしながら、これらの公知技術では、物性が改良される反面、電荷輸送物質と樹脂との相溶性が悪く、電荷輸送層中に電荷輸送物質が析出し、そのため感光体の感度や残留電位などの静電気的特性に悪影響を及ぼす欠点があった。そこで物性が改良された変性フェノキシ樹脂を用いた感光体（特開平 7-160012 号）が近年、提案された。

【0007】上記のごとき発明によって、有機感光体の機械的強度、樹脂と電荷輸送物質との相溶性といった点の改良については、ある程度満足できる結果が得られているが、近年感光体に対する耐久性向上の要求は高く、現実にはこれらの要求を十分に満たすには至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、高い機械的な耐久性を有し、クリーニング特性および紙粉付着性が改善された正帯電電子写真感光体を提供することにある。

【0009】本発明の第二の目的は、かかる性能に加えて電荷輸送物質との相溶性に優れ、電気的特性の湿度依存性が小さい正帯電電子写真感光体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記構成により達成される。

【0011】1. 繰り返し単位として①側鎖にフッ素原子、またはケイ素原子を有する成分をもった部分と②主鎖または側鎖に芳香族を含有する部分と③水酸基またはアミノ基とを含有する部分を有する樹脂を架橋させたバインダーを最上層に有することを特徴とする正帯電電子写真感光体。

【0012】2. 感光層の水に対する接触角が 90 度以上であることを特徴とする 1 記載の正帯電電子写真感光体。

【0013】3. 2 価以上のイソシアナート化合物を架橋剤に用いることを特徴とする 1 または 2 記載の正帯電電子写真感光体。

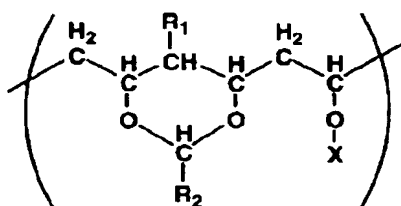
【0014】4. 架橋前の樹脂が、下記一般式（1）～（8）で表される部分構造から選ばれる少なくとも 1 つ有することを特徴とする 1～3 のいずれか 1 項記載の正帯電電子写真感光体。

【0015】

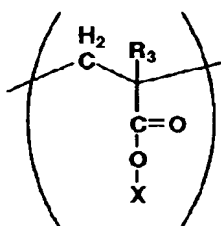
【化 3】



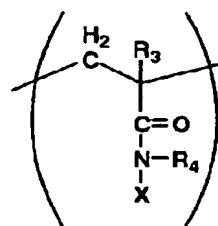
一般式(1)



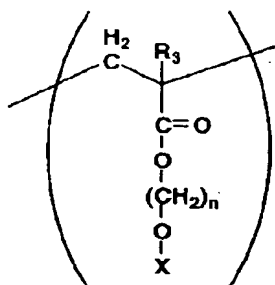
一般式(2)



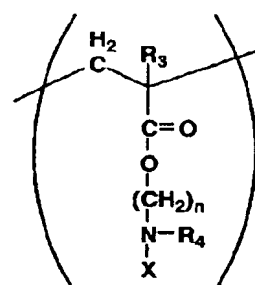
一般式(3)



一般式(4)



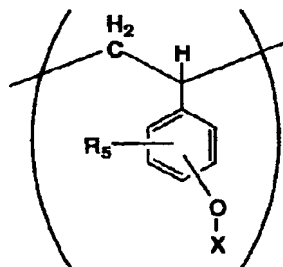
一般式(5)



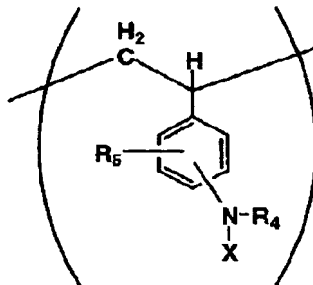
【0016】

【化4】

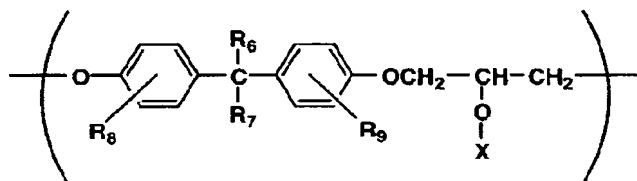
一般式(6)



一般式(7)



一般式(8)



【0017】〔一般式(1)において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、一般式(1)～(8)に於いて、 $\text{X}$ は水素原子または(直接ないしカルボニル基を介して間接的に結合しているそれぞれ、アルキル基、アリール基または(フッ素原子もしくはケイ素原子を有する有機基))を表す。一般式(2)～(7)において $\text{R}_3$ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}_4$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $\text{R}_5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、数は一つとは限らない。 $n$ は正の整数を表す。一般式(8)において $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ はそれぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、数は一つとは限らない。]

5. 顔料(G)のバインダー(B)に対する重量比(G/B)が1%以上である層を最上層に有することを特徴とする記載の正帯電電子写真感光体。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】水酸基、アミノ基などの被架橋基を有する樹脂はイソシアナート基やエポキシ基などを2つ以上有する架橋剤によって、より高い機械的強度を持たせることができる。しかしながらクリーニング特性や紙粉付着に関しては機械的強度だけでは改善できず、感光体表面

に撥水性を持たせる必要がある。また電子写真感度を高く保つためにはトリアリーールアミン誘導体などの電荷輸送物質を高濃度で溶解させる必要がある。それらの要求のためにフッ素原子やケイ素原子を含む有機基を部分的に導入して撥水性を付与し、さらに電荷輸送物質と樹脂との相溶性を増すために芳香族部分を加えたのが本発明である。

【0020】この樹脂を用いた感光体ではクリーニング不良によるトナー付着および紙粉付着は観測されず、また顔料を含んだ被膜にもかかわらず減耗が少なく、これらの問題点が改善されていることが分かった。

【0021】樹脂の物性として水に対する接触角を測定したところ、高い接触角を有することが分かった。ここでの接触角の測定は、接触角計CA-DT-A型(協和界面科学社製)を用い、液滴法にて水に対する接触角を測定した。

【0022】また、本発明の感光体の好ましいものは最表面から $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 減耗した面も、水に対する接触角は90度以上に保たれていた。減耗のさせ方は、どのような方法を用いても同様の結果が得られるが、ここでは気温20℃、湿度50%の環境下で、加重400g、摩耗輪CS-5、回転速度700rpmの条件でテーバー摩耗試験器(東洋精機社製)にて1000回転させて表面を削った。

【0023】本発明の核心は、顔料粒子を含む被膜に適

したバインダーであり、好ましくは「分子内に芳香族基を含む部分を有しかつ水酸基またはアミノ基を含む樹脂を部分的にケイ素原子やフッ素原子を含む官能基で置換することによって得られる変性樹脂」、または「ケイ素原子やフッ素原子を含むモノマーと水酸基またはアミノ基を含むモノマーとを共重合して得られる樹脂を2官能以上の官能基を有する架橋剤を用いて架橋、硬化させた樹脂」である。

【0024】本発明の樹脂は好ましくは架橋前の状態で少なくとも、前記一般式(1)～(8)で表される部分構造から選ばれる少なくとも1つを部分構造として有する樹脂である。

【0025】一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、一般式(1)～(8)に於いてXは水素原子または(直接ないしカルボニル基を介して間接的に結合しているアルキル基、アリール基または(フッ素原子もしくはケイ素原子を有する有機基))を表し、好ましくは分子量1000以下である。一般式(2)～(7)において $R_3$ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 $R_4$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 $R_5$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、数は一つとは限らない。 $n$ は正の整数を表す。一般式(8)において $R_6$ 、 $R_7$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環を形成しても良い。 $R_8$ 、 $R_9$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、数は一つとは限らない。

【0026】尚、一般式(1)に於いて、 $R_1$ 、 $R_2$ 、X

の少なくとも一つはアリール基である。また一般式

(2)～(7)の構造単位を有するモノマーは単独もしくは他のビニル化合物と共重合体を形成してもよく、特に一般式(2)～(5)のモノマーは電荷輸送物質との相溶性を高めるため、芳香族成分を有するビニル化合物と共重合しなければならない。芳香族成分を有するビニル化合物としては例えば、スチレン、メチルスチレン、クロルスチレン、ヒドロキシスチレン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾールなどを挙げることができる。

【0027】本発明の樹脂のうち、一般式(8)の構造単位を有する樹脂はビスフェノール化合物とエピクロロヒドリンから得られる樹脂を部分的にケイ素原子あるいはフッ素原子を含む化合物で変性したもので、電荷輸送物質との相溶性が高く、特に好ましい。

【0028】本発明の樹脂は好ましくは架橋前の状態で上記一般式(1)～(8)で表される部分構造から選ばれる少なくとも1つを部分構造として有する物である。より正確に言えば、本発明の樹脂は架橋前の状態で上記一般式(1)～(8)におけるXが水素原子を示す構造単位とXがフッ素原子もしくはケイ素原子を有する有機基である構造単位とを少なくとも同時に有する物である。本発明の架橋樹脂の効果は特に顔料濃度が樹脂に対して2%を越えるとき、既存のポリカーボネート樹脂などの非架橋樹脂を使用したケースとの差が、より明らかになる。

【0029】以下に、本発明の樹脂の具体的な化合物例を挙げるがこれに限定されるものではない。

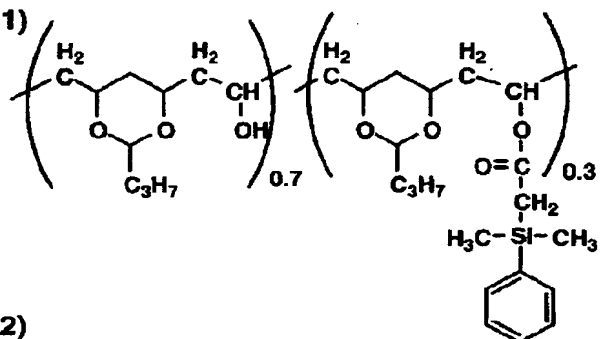
【0030】

【化5】

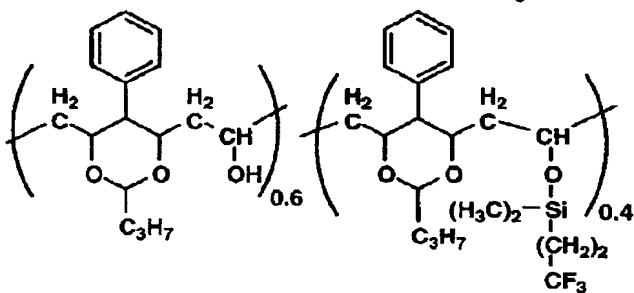
13

14

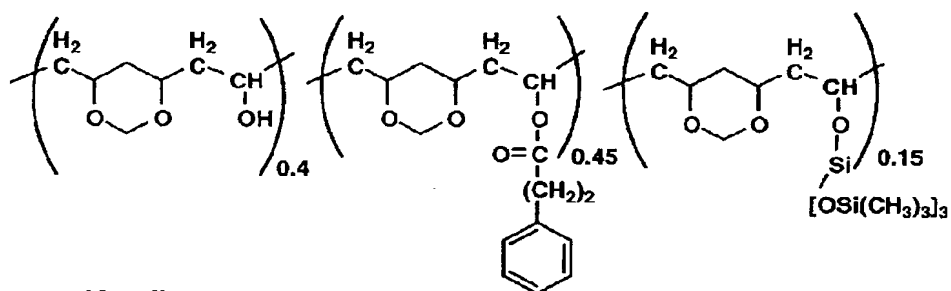
(A-1)



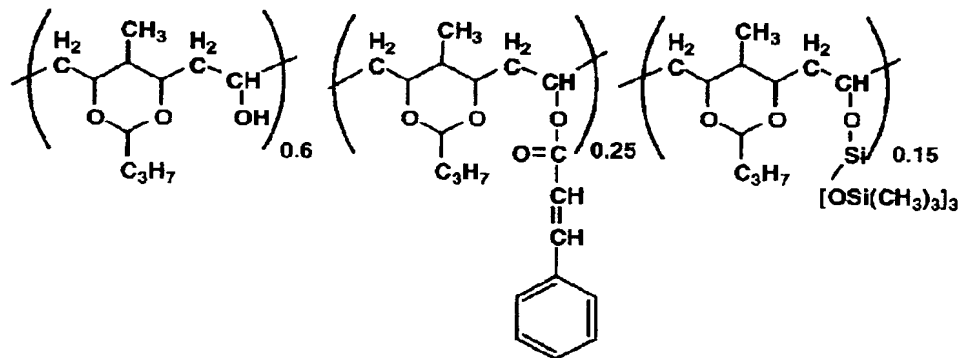
(A-2)



(A-3)



(A-4)



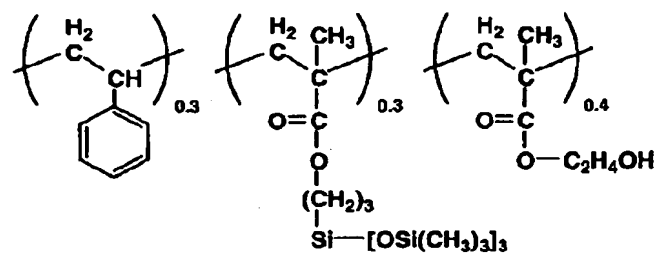
【0031】

【化6】

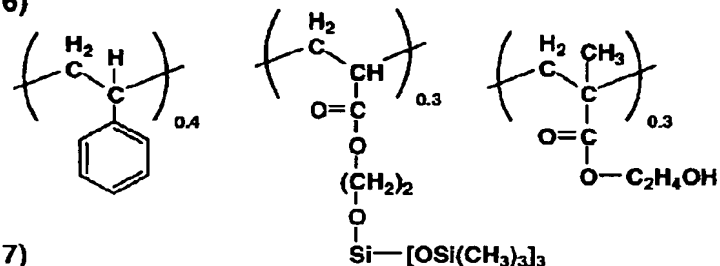
15

16

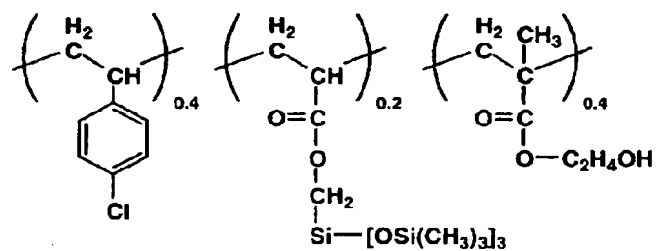
(A-5)



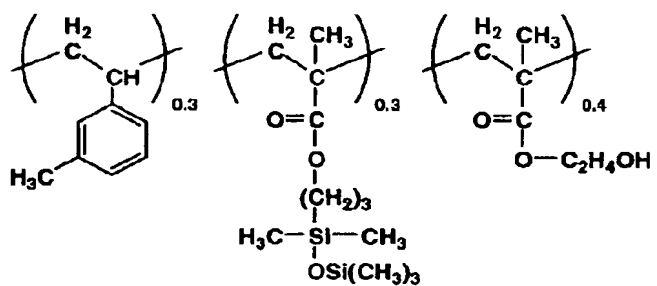
(A-6)



(A-7)



(A-8)



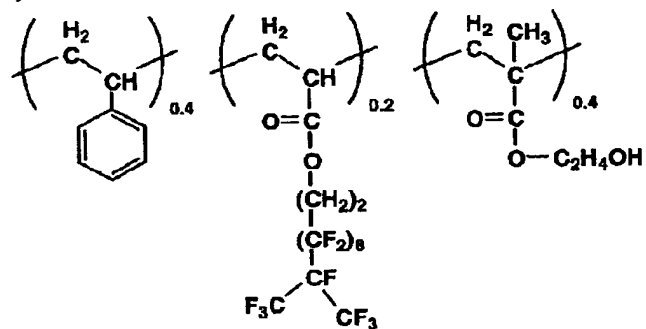
【0032】

【化7】

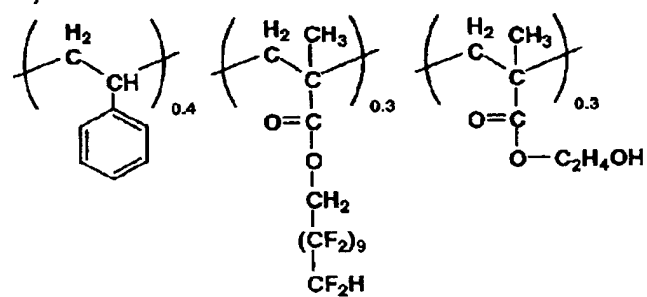
17

18

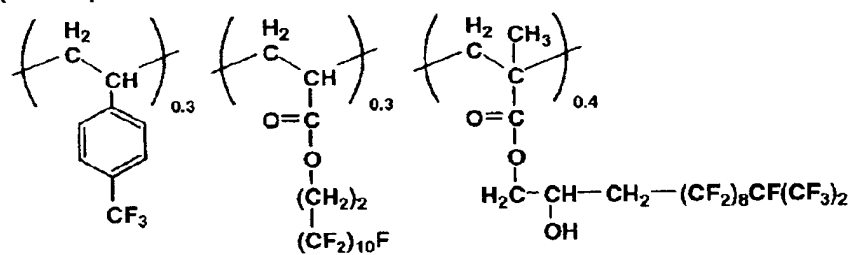
(A-9)



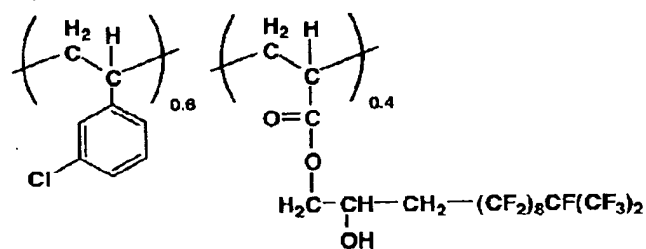
(A-10)



(A-11)



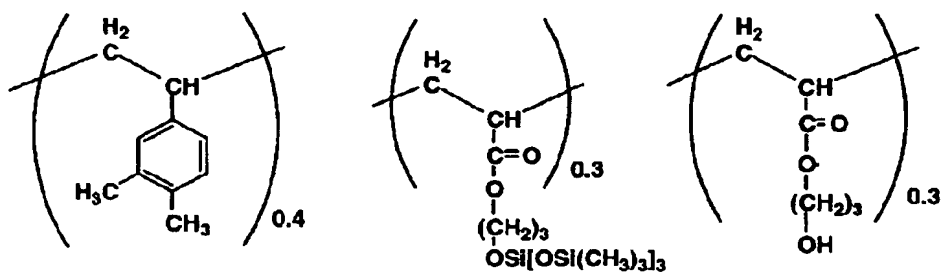
(A-12)



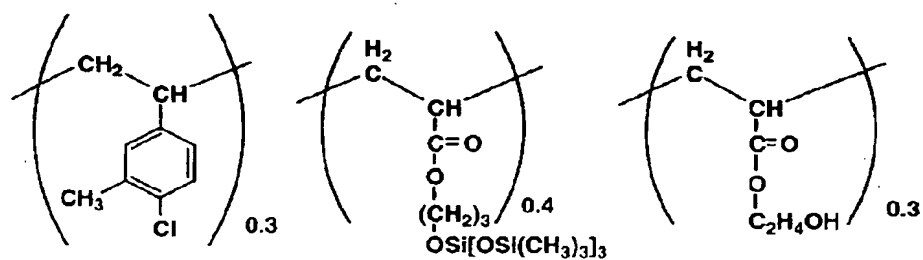
19

20

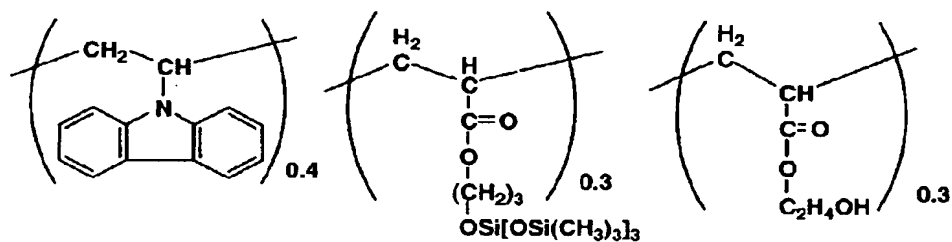
## A-13



## A-14



## A-15



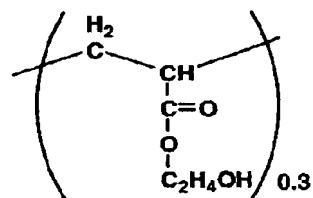
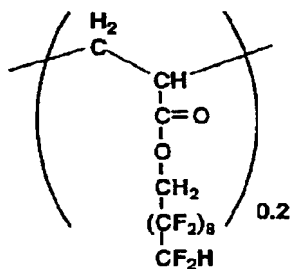
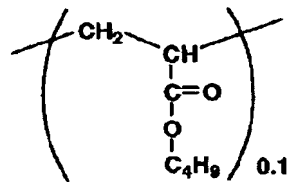
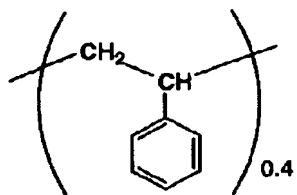
【0034】

【化9】

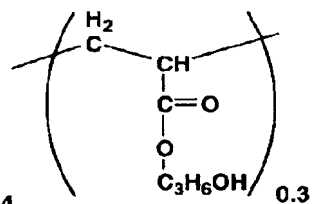
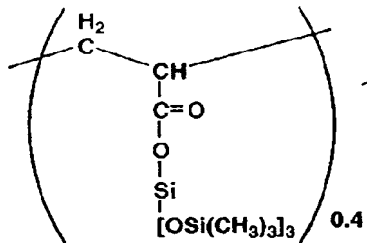
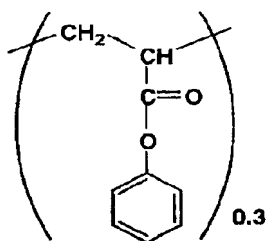
21

22

A-16



A-17



【0035】

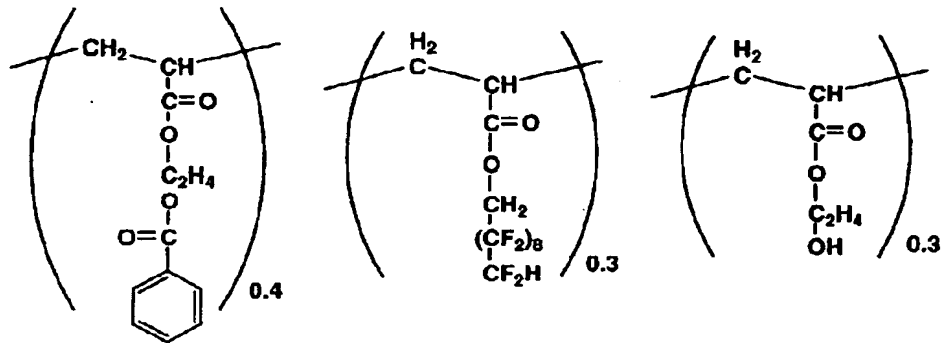
【化10】



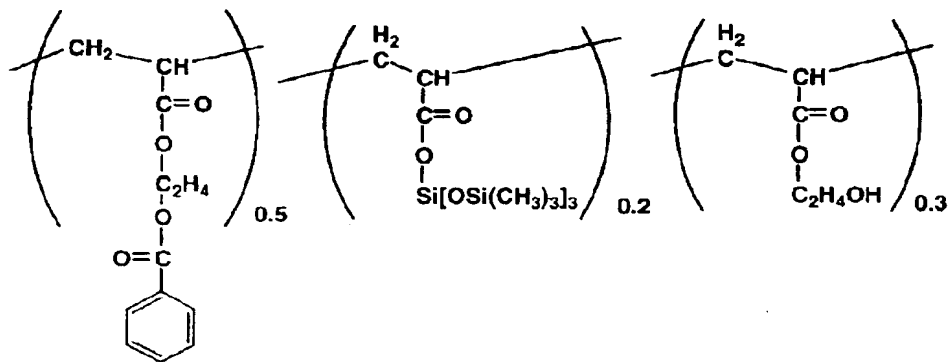
23

24

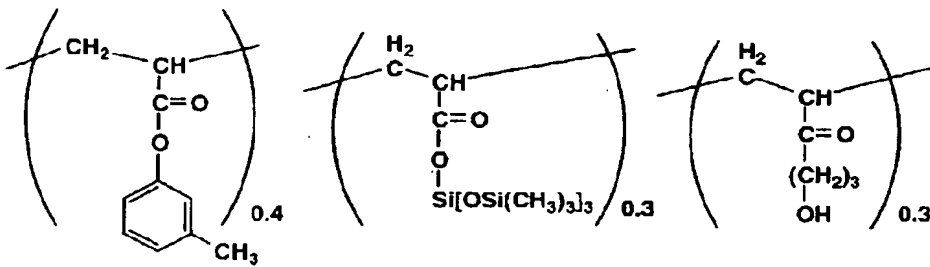
A-18



A-19



A-20



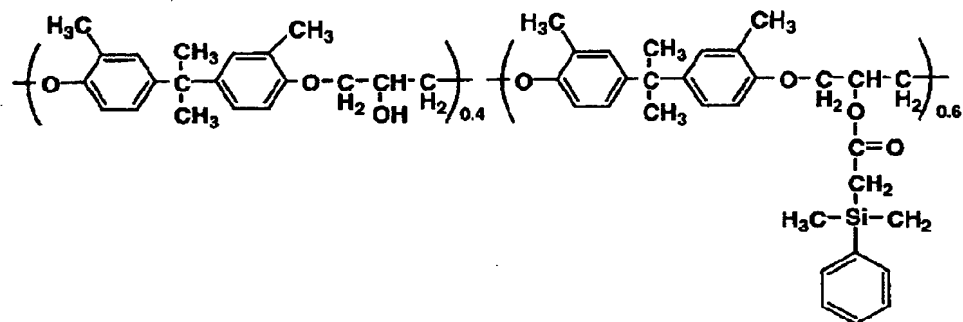
【0036】

【化11】

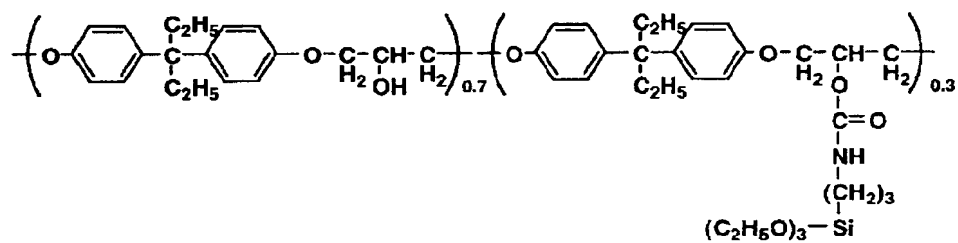
25

26

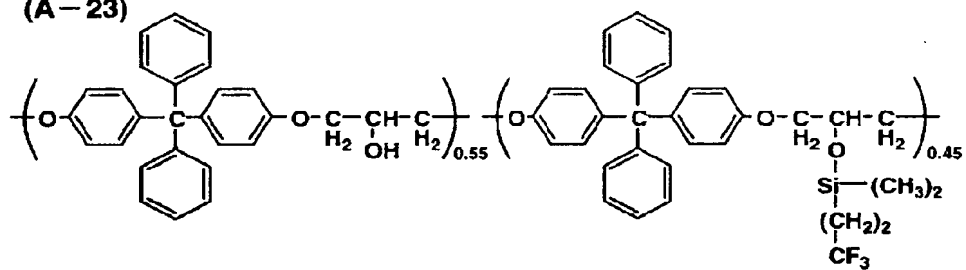
(A-21)



(A-22)



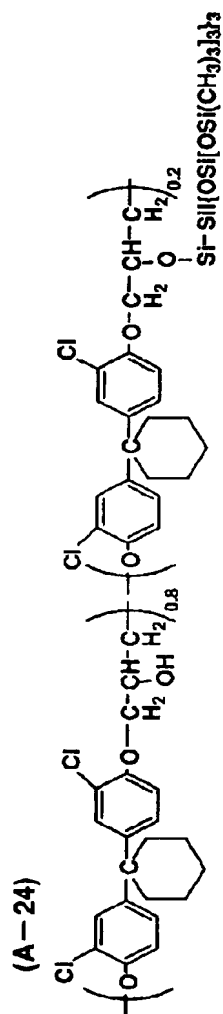
(A-23)



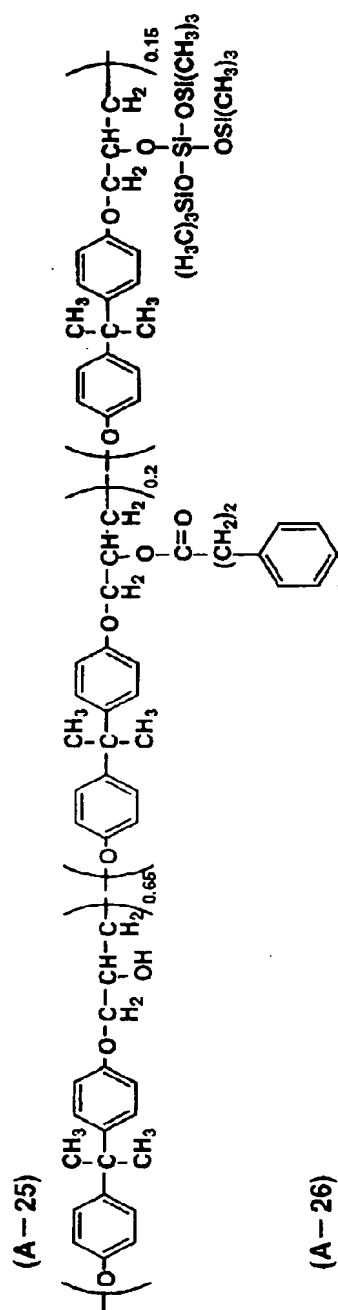
【0037】

【化12】

[0038]

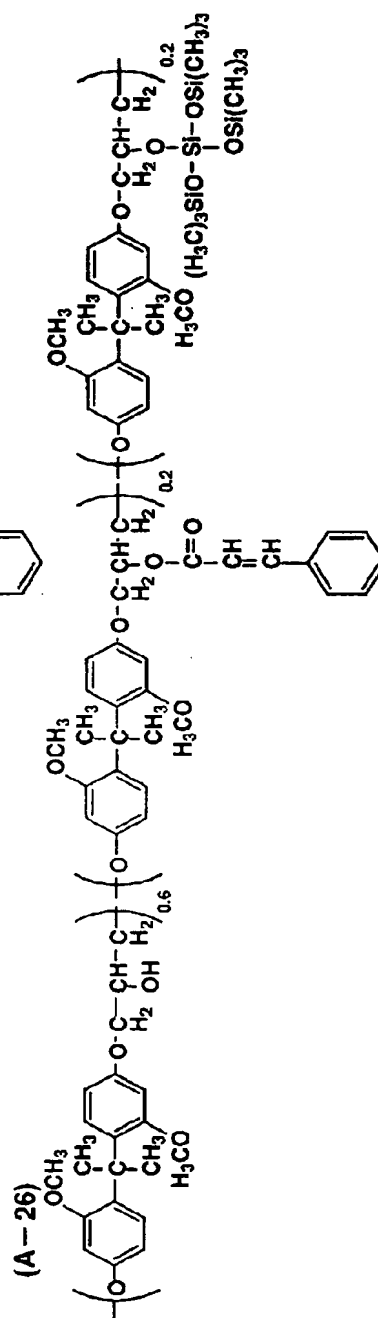


27



40 [化13]

(15)

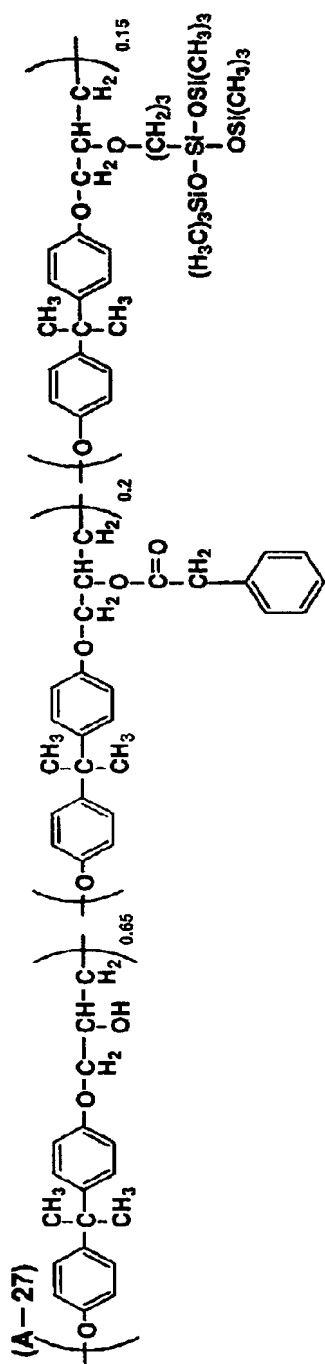


28

特開2000-122327

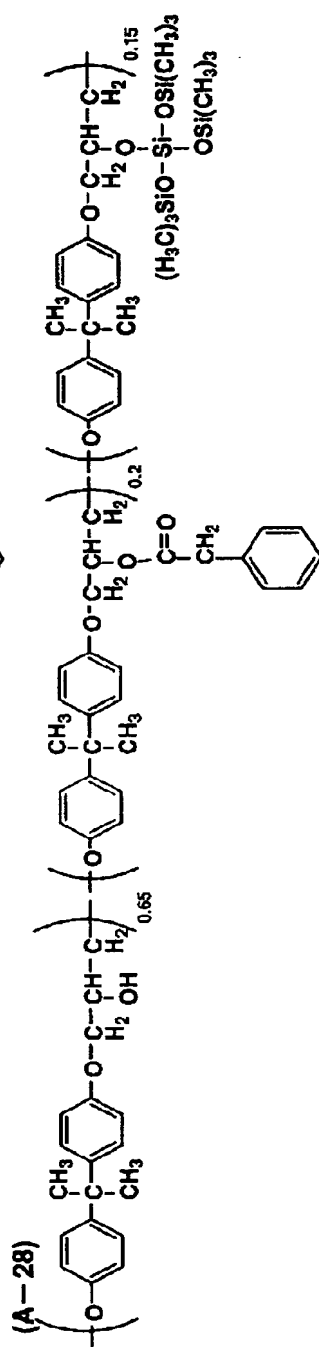
【0039】  
【化14】

29



(16)

30



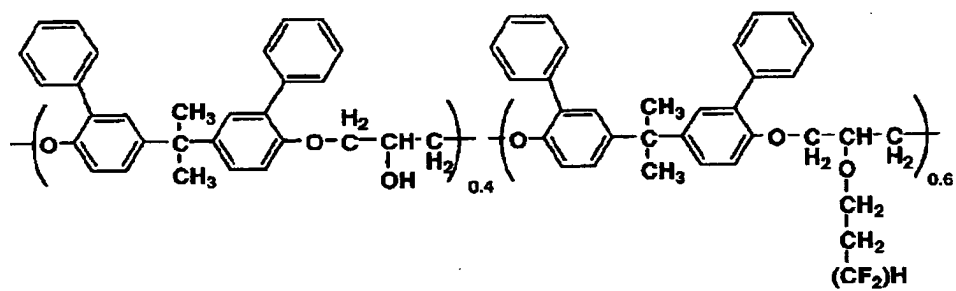
特開2000-122327



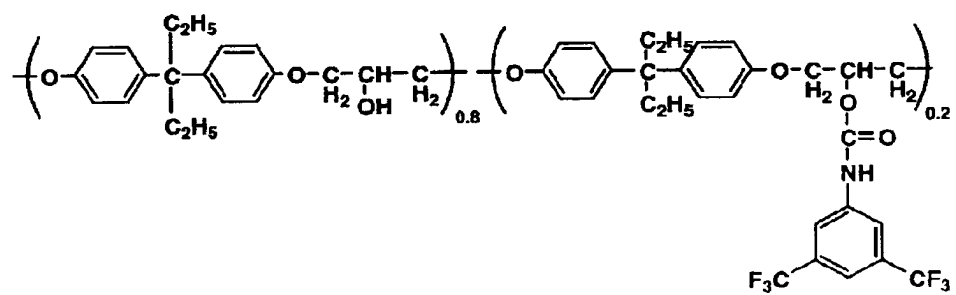
33

34

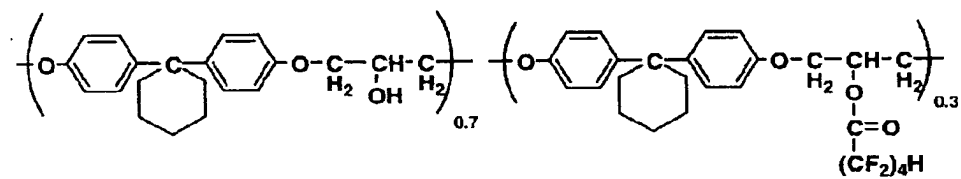
(A-31)



(A-32)



(A-33)



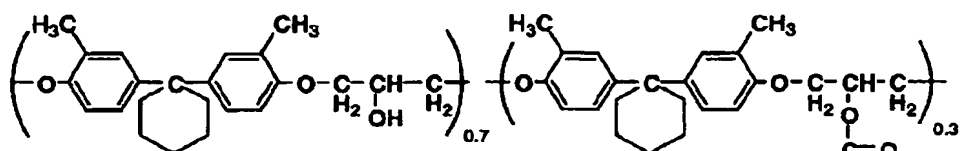
【0041】

【化16】

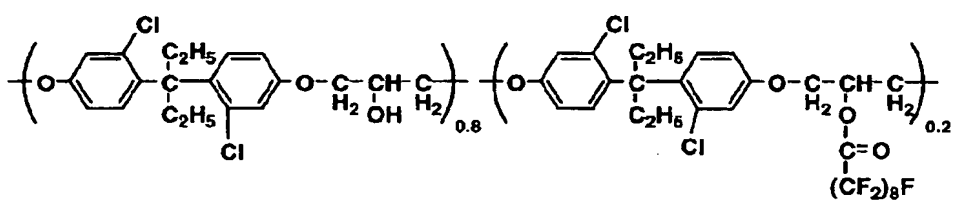
35

36

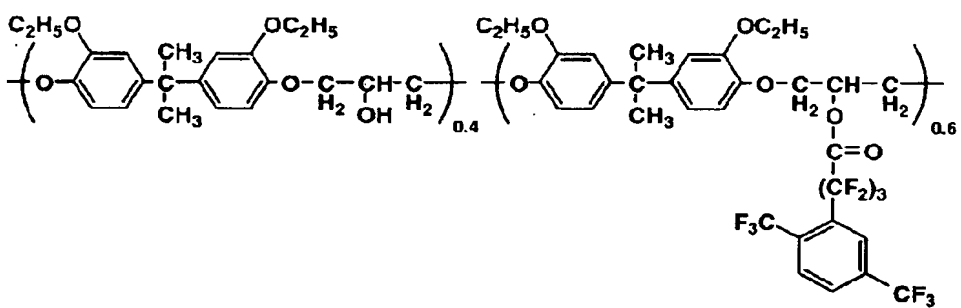
(A-34)



(A-35)

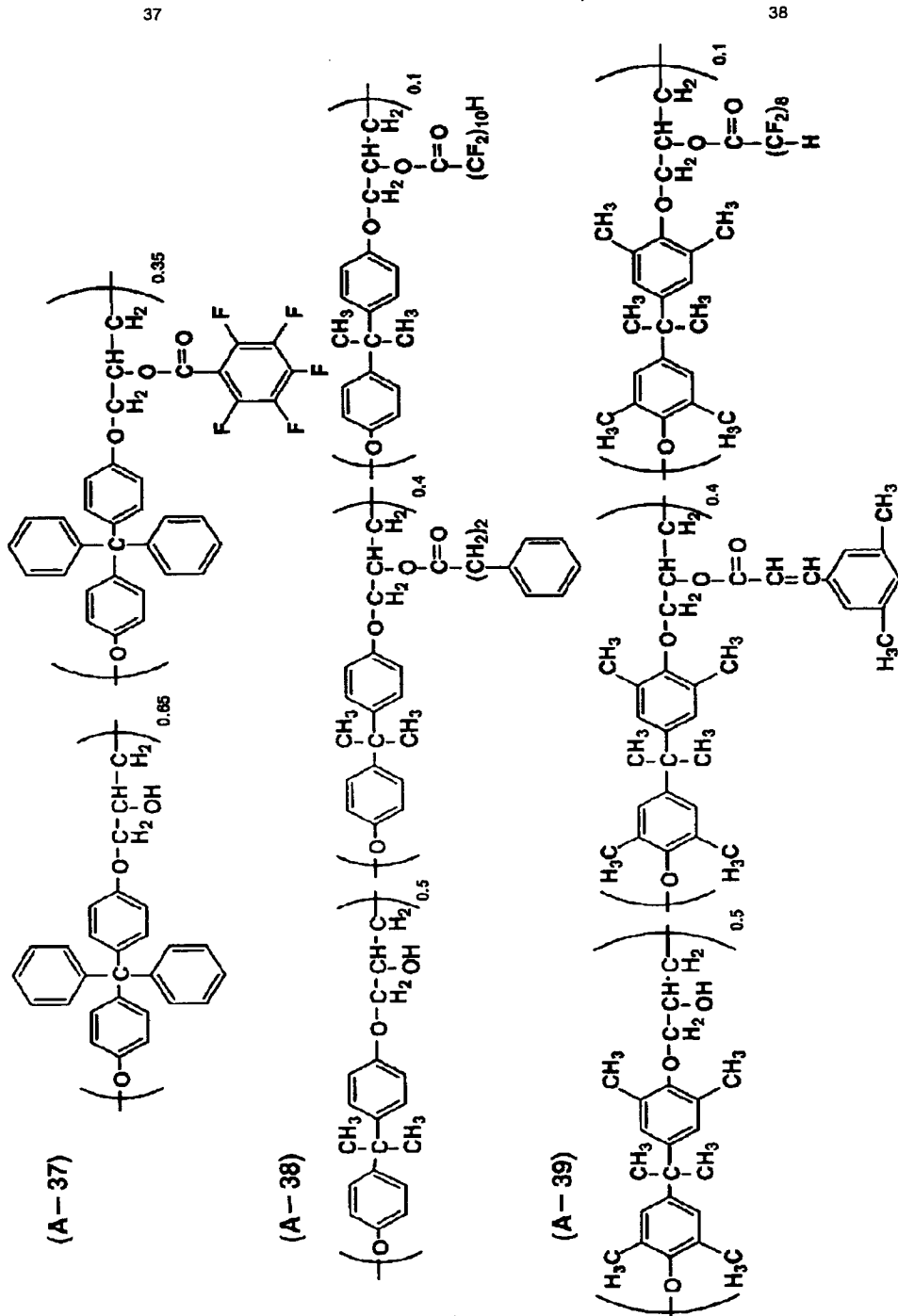


(A-36)



【0042】

【化17】



【0043】本発明の感光体に用いる樹脂を架橋する方法としては熱架橋、光架橋、いずれの方法も可能であるが一般的には熱架橋が用いられる。

【0044】架橋剤の種類としては2官能以上の官能基を有したもの、例えば、ポリイソシアナート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボン酸クロライド、およびユレア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などのプレポリマーなどを挙げることができる。本発明では特に2官能以上の官能基を有したイソシアナー

ト化合物、例えばポリイソシアナート化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアナート基と反応しうる基を有する化合物との部分反応によるブロックイソシアナートなどが好ましい。

【0045】以下、本発明に使用される2官能以上のイソシアナート化合物の具体例を示すが、これらに制限されるものではない。

【0046】

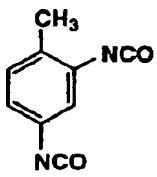
【化18】



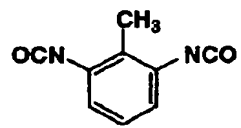
39

40

(B-1)



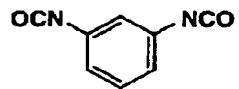
(B-2)



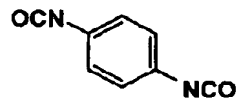
【0047】

【化19】

(B-3)

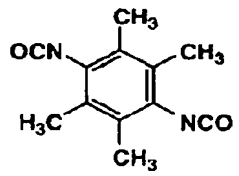


(B-4)

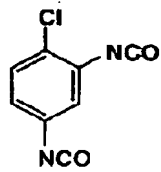


10

(B-5)

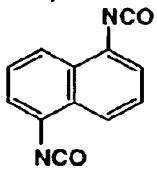


(B-6)



20

(B-7)



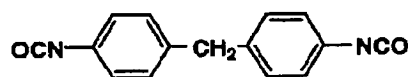
30

40

50

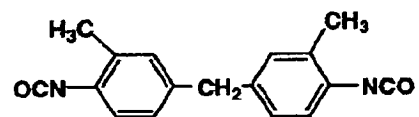
41

(B-8)

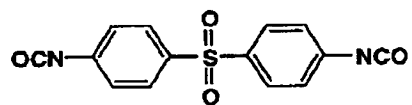


42

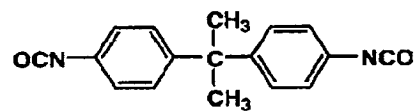
(B-9)



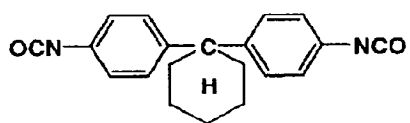
(B-10)



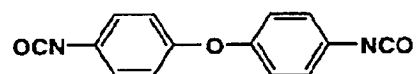
(B-11)



(B-12)



(B-13)



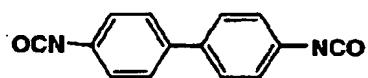
【0048】

【化20】

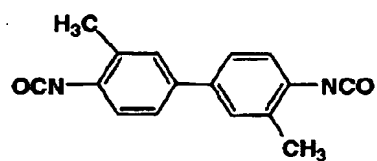
43

44

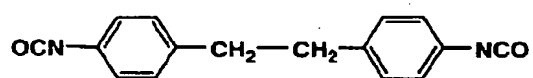
(B-14)



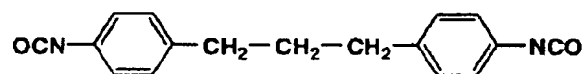
(B-15)



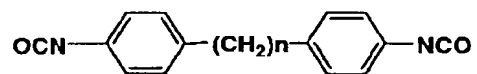
(B-16)



(B-17)



(B-18)

 $n \geq 4$ 

【0049】

30 【化21】

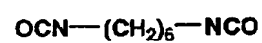
40

50

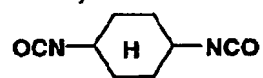
45

46

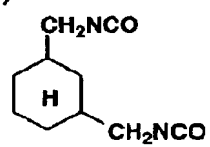
(B-19)



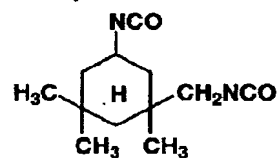
(B-20)



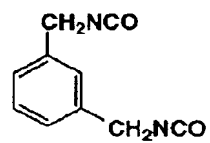
(B-21)



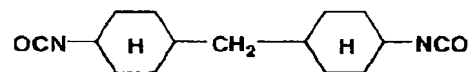
(B-22)



(B-23)



(B-24)



【0050】

【化22】

30

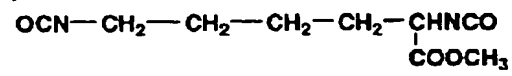
40

50

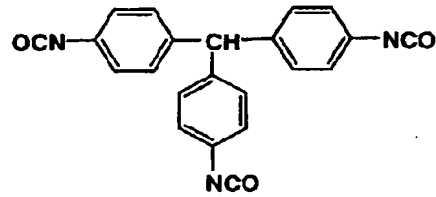
47

48

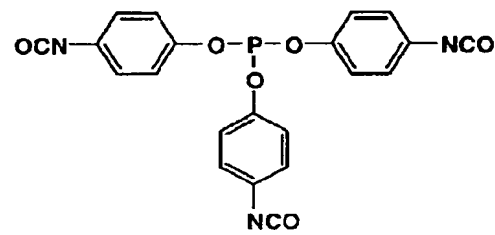
(B-25)



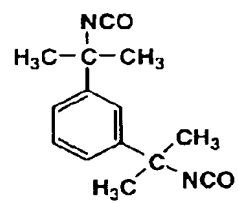
(B-26)



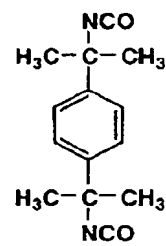
(B-27)



(B-28)



(B-29)



30

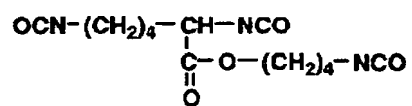
【0051】

【化23】

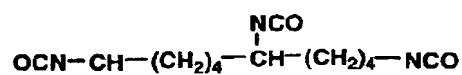
40

50

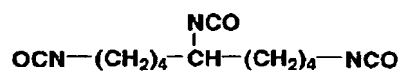
(B-30)



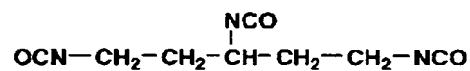
(B-31)



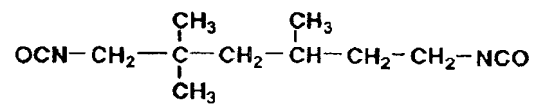
(B-32)



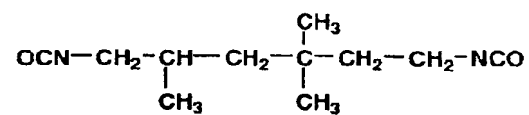
(B-33)



(B-34)



(B-35)



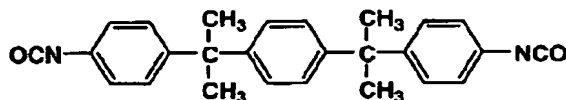
【 0 0 5 2 】

【 化 2 4 】

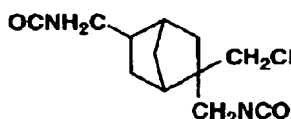
51

52

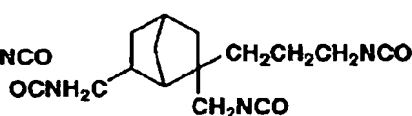
(B-36)



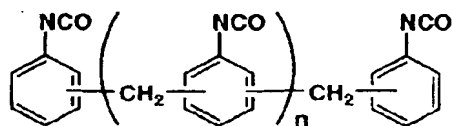
(B-37)



(B-38)



(B-39)

 $n \geq 1$ 

【0053】本発明の感光体に用いられる樹脂に対する架橋剤の割合は、樹脂の残存被架橋基（OH基、NHR基）の数によって決定される。一般には残存被架橋基に対して架橋剤の反応点1個が反応するため、樹脂に対して10～200モル%である事が好ましい。架橋剤が少なすぎると未架橋部分が残り十分な強度が得られず、また過剰の架橋剤が存在すると電気的特性が悪化する。

【0054】本発明の正帯電感光体では図2、図3に示すように光が照射されると表面近傍で電荷発生物質（顔料）が電子と正孔を発生する。正孔はホール輸送物質によって導電性支持体へと運ばれ、電子は顔料自身、および電子輸送物質（電子受容物質）によって感光体表面へ運ばれる。顔料の比率はバインダーに対して1～50%が好ましい。

【0055】本発明の正帯電感光体に用いられる電荷発生物質としては特に制限は無く、従来、負帯電用感光体に用いられてきた電荷発生物質を使用することができる。具体的にはA型、B型、Y型などの結晶のチタニルフタロシアン、X型、 $\tau$ 型などの無金属フタロシアン、銅フタロシアン、ヒドロキシガリウムフタロシアンなどに代表される各種のフタロシアン、ポルフィリン誘導体、アゾ化合物、スクエアリウム化合物、イミ

ダゾールペリレン化合物、アンスアンスロンなどの縮合多環化合物などを挙げることができる。顔料の比率はバインダーに対して1～50%が好ましく、5～25%が特に好ましい。

【0056】また本発明に用いられるホール輸送物質としては特に制限は無く、従来、負帯電用感光体に用いられてきた電荷輸送物質をそのまま使用することができる。代表的なものとしてはオキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾールなどのアゾール類、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルアミン化合物、スチリルトリフェニルアミン化合物、 $\beta$ フェニルスチリルトリフェニルアミン化合物、ブタジエン系化合物、カルバゾール化合物などを挙げることができる。具体的なものとして以下のものがあるが、特に限定されるものではない。ホール輸送物質の使用される割合はバインダーに対して10～80%が好ましい。

【0057】以下に、本発明に用いられるホール輸送物質の具体例を示すが、これらに制限されるものではない。

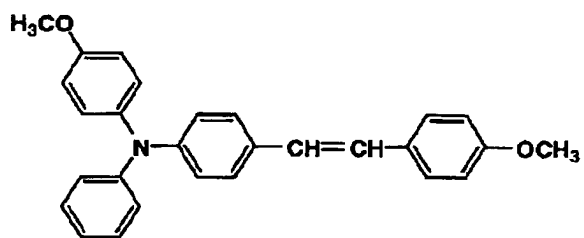
【0058】

【化25】

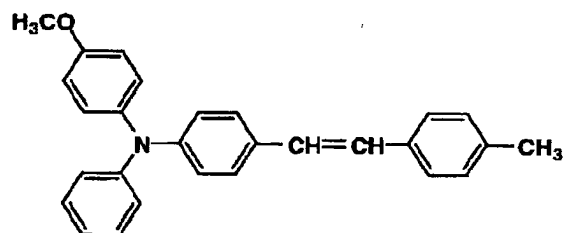
53

54

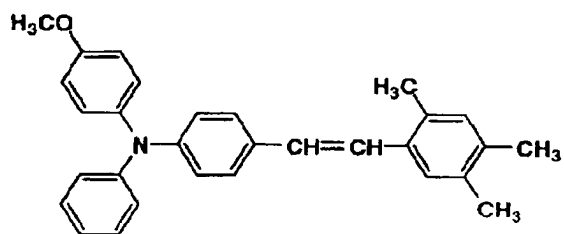
(C-1)



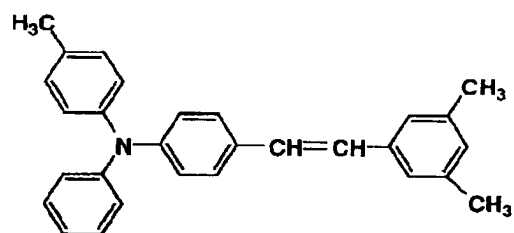
(C-2)



(C-3)



(C-4)



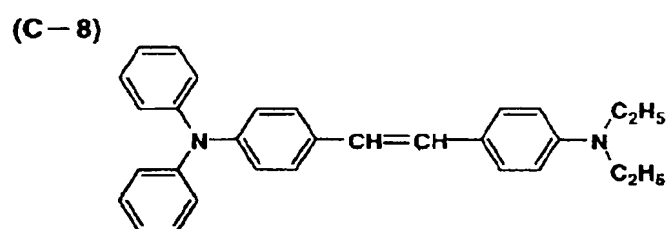
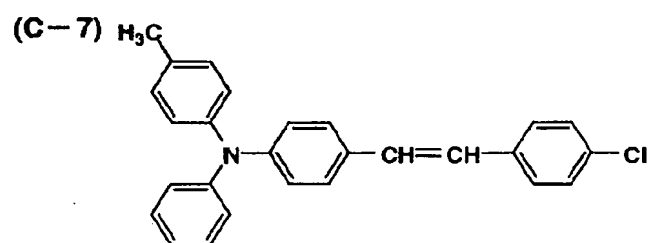
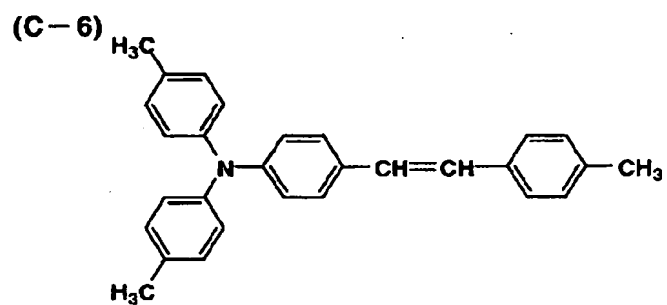
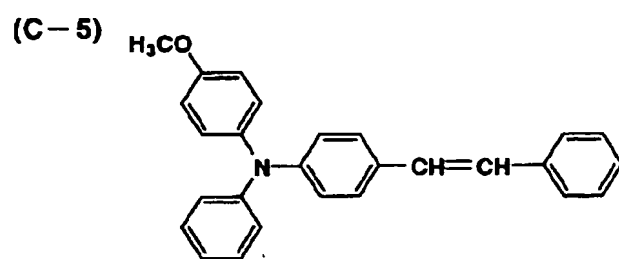
【 0 0 5 9 】

【 化 2 6 】



55

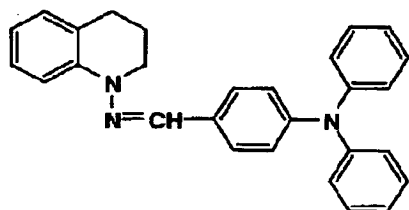
56



【0060】

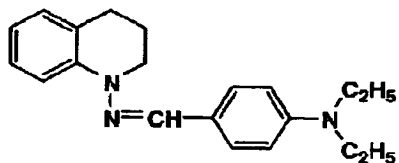
【化27】

(C-9)

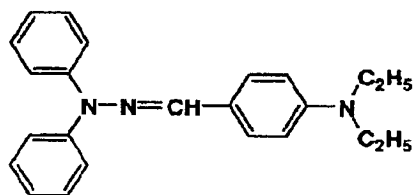


【0061】  
【化28】

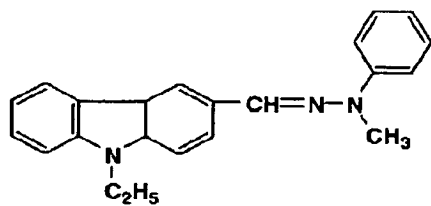
(C-10)



(C-11)



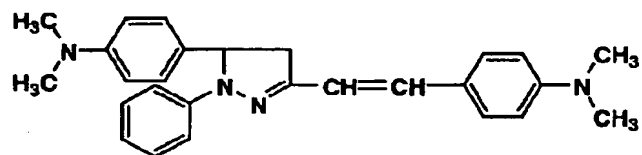
(C-12)



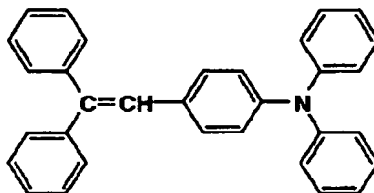
59

60

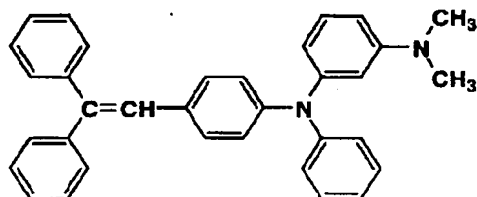
(C-13)



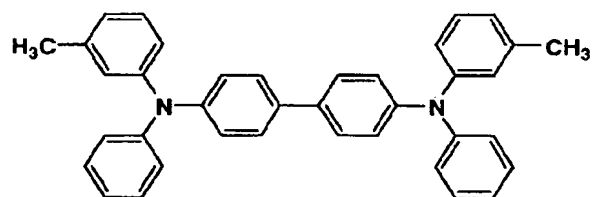
(C-14)



(C-15)



(C-16)



30

【0062】

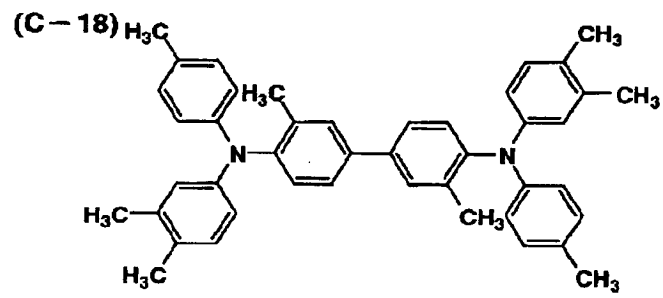
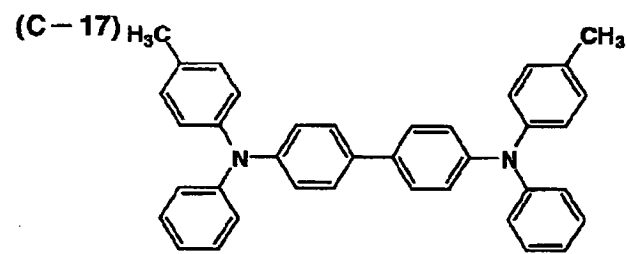
【化29】

40

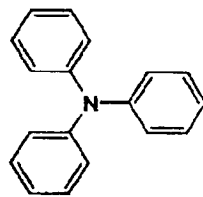
50

61

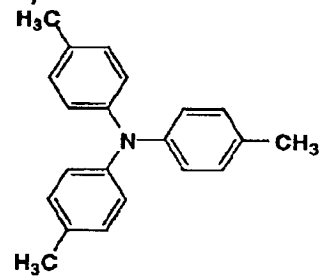
62



(C-19)



(C-20)



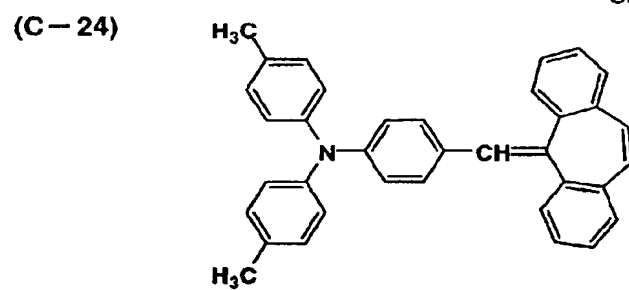
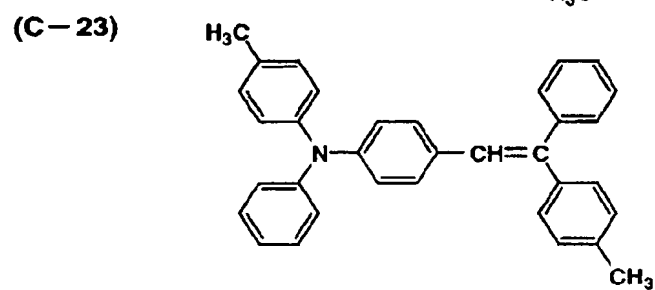
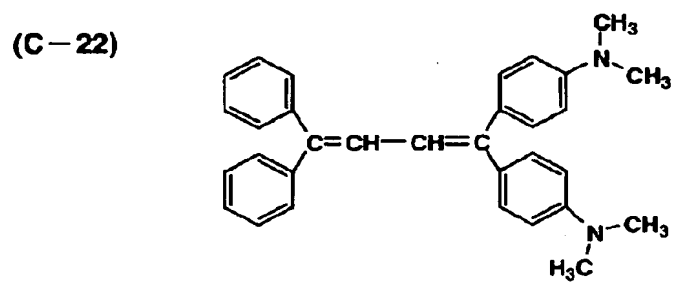
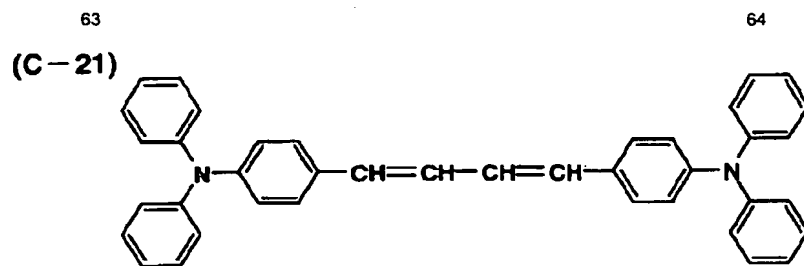
【 0 0 6 3 】

【 化 3 0 】

30

40

50



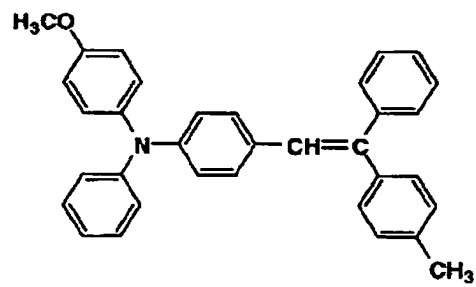
【0064】

【化31】

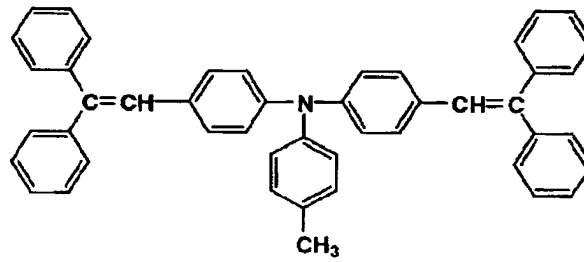
65

66

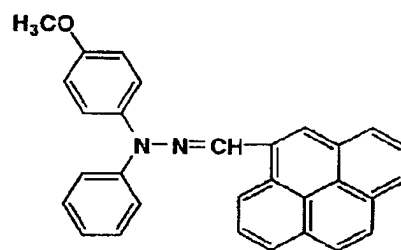
(C-25)



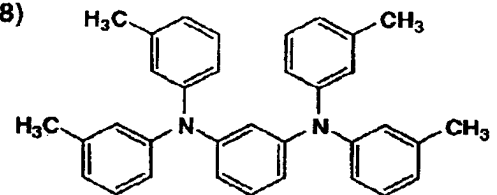
(C-26)



(C-27)

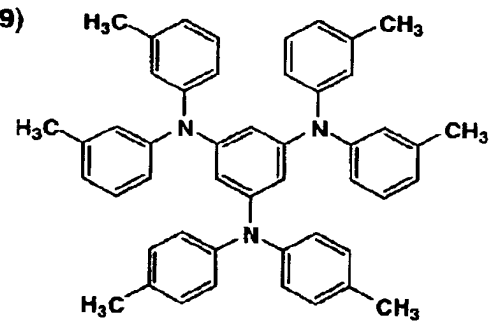


(C-28)



30

(C-29)



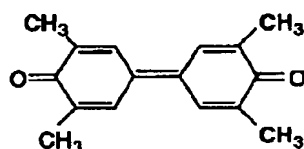
40

【0065】

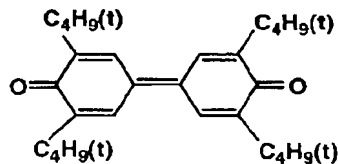
【化32】

ぶ役目をする電子輸送物質（電子受容物質）を使う事もできる。これらの電子輸送物質としては従来より電子受容物質として知られている各種クロルベンゾキノン、ブロムベンゾキノン、シアノベンゾキノンなどの他、近年、溶解している状態で使用できる電子輸送物質として開発されてきた、ジフェノキノン誘導体、アントラキノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ナフトキノン誘導体などのキノン類、フルオレノン誘導体、インデノン誘導体などのシクロペンタジエノン類、チオピラン誘導体、インダンジオン誘導体などをあげることが出来る。これらの化合物は溶解している状態で使用できる目的で開発

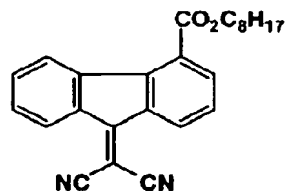
### D-1



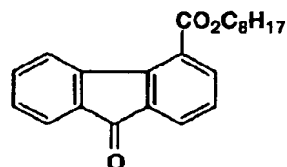
### D-2



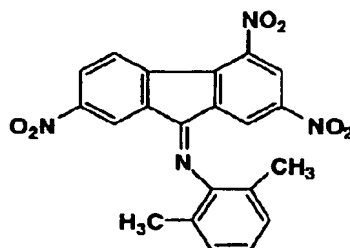
### D-3



### D-4



### D-5



されたと言っても、溶解性が低いものが多く、その場合は同じような酸化還元電位を持つものを少量ずつ混合して使用する事ができるのは自明である。これら電子輸送物質（電子受容物質）の使用される割合はバインダーに対して0～60％程度である。

【0067】以下に、本発明に用いられる電子輸送物質（電子受容物質）の具体例を示すが、これらに制限されるものではない。

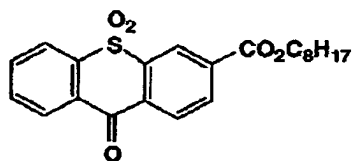
【0068】

【化33】

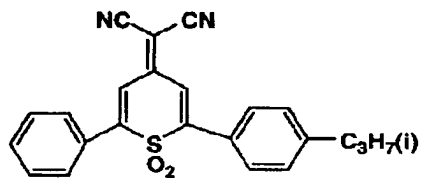
【0069】

D-6

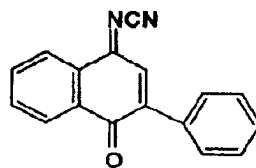
【化34】



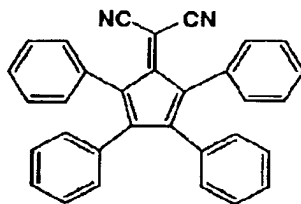
D-7



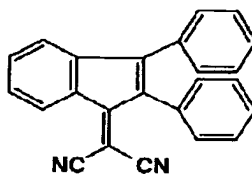
D-8



D-9



D-10



【0070】

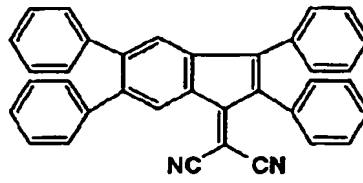
【化35】



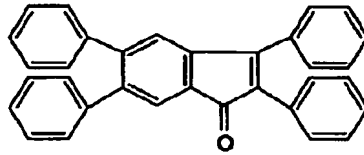
71

72

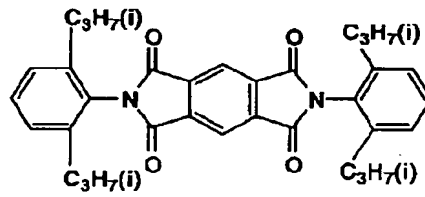
D-11



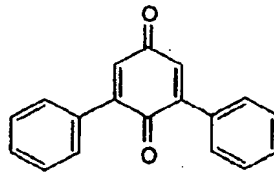
D-12



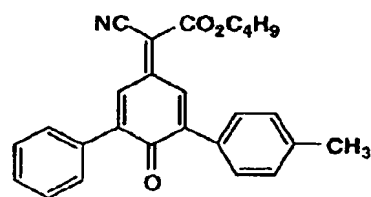
D-13



D-14



D-15

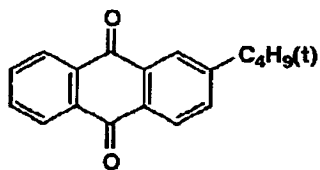


【0071】

【化36】

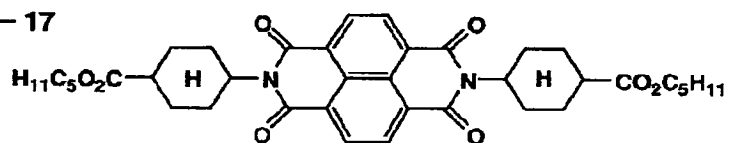
73

D-16

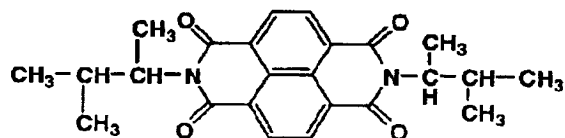


74

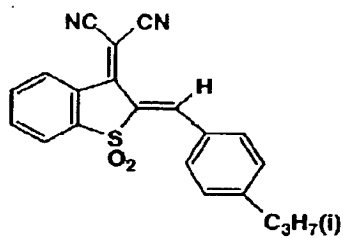
D-17



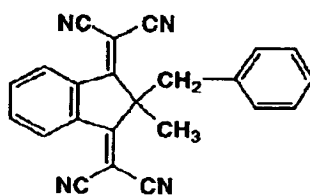
D-18



D-19



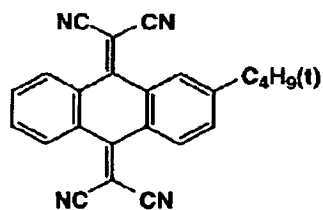
D-20



【0072】

D-21

【化37】



【0073】 また本発明の感光体は最上層以外の層では 50 他の樹脂を併用しても良い。例えば図3に示すような逆

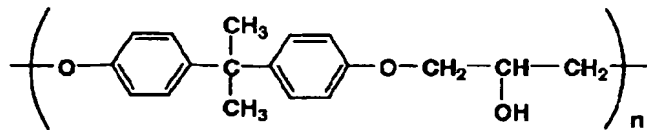
層構成感光体ではホール輸送層（即ち、下層）のバインダーとして、特に制限は無いが、例えば下記のを挙げることができる。

【0074】ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂、ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂、或いはエポキシ、シリコン若しくはアクリルで変性された変性ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、スチレン-アルキッド共重合体樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド共重合体樹脂、シリコン-ブチラール共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂等がある。

【0075】又、本発明の感光体の感光層中には保存性、耐久性、耐環境依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。

【0076】そのような目的に用いられる化合物としては例えばトコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが有効である。特に有効な化合物の具体例としては「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 565」（チバ・ガイギー社製）、「スミライザー BHT」、「スミライザー MDP」（住友化学工業社製）等のヒンダードフェノール化合物「サノール LS-2626」、「サノール LS-622LD」（三共社製）等のヒンダードアミン化合物が挙げら

#### フェノキシ樹脂P



【0082】（合成実施例2）上記構造のフェノキシ樹脂P 10重量部（数平均分子量；16000）を乾燥したテトラヒドロフラン（THF）150重量部に溶解した溶液中に、塩化11H-エイコサフルオロウンデカノ

10

20

30

50

れる。劣化防止剤の添加割合は電荷輸送物質の100重量部に対して0.1～100重量部が望ましく、更には0.5～20重量部が好ましい。

【0077】次に感光体の中間層に用いられる樹脂としては、電荷発生層及び電荷輸送層用に挙げたものを用いることができるが、その他にナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体樹脂等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース誘導体等が有効である。

又、メラミン、エポキシ若しくは、イソシアネート等の官能基を有する化合物、又はTi/Zr/Alといった金属原子を含むカップリング剤等の架橋作用を利用した架橋型の樹脂を用いることができる。

【0078】導電性支持体としては金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物の薄層、若しくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙や各種プラスチックなどの基体の上に設けてなるものを用いることができる。

【0079】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0080】（合成実施例1）下記構造のフェノキシ樹脂P 10重量部（数平均分子量；16000）を乾燥したテトラヒドロフラン（THF）150重量部に溶解した溶液中に、トリス（トリメチルシロキシ）クロロシラン2重量部とトリエチルアミン2重量部を加えて5時間窒素雰囲気下で環流させた。反応後、多量のメタノール中で反応物を析出させ、更に再沈精製（良溶媒；テトラヒドロフラン、貧溶媒；メタノール）した後、乾燥して樹脂10重量部を得た。得られた樹脂を再度乾燥THFに溶解し、塩化3-フェニルプロピオニル6重量部を加えて6時間窒素雰囲気下で環流した後、多量のメタノール中で反応物を析出させ、更に再沈精製した後、乾燥して樹脂（例示化合物（A-25））9重量部を得た。

【0081】

【化38】

イル2重量部と塩化3-フェニルプロピオニル1.5重量部を加えて8時間窒素雰囲気下で環流させた。反応後、多量のメタノール中で反応物を析出させ、更に再沈精製（良溶媒；テトラヒドロフラン、貧溶媒；メタノール

ル) した後、乾燥して樹脂 (例示化合物 (A-38)) 9 重量部を得た。

【0083】 (合成比較例 1) 上記構造のフェノキシ樹脂 P の変性剤として、塩化 11H-エイコサフルオロウンデカノイルを使用せず塩化 3-フェニルプロピオニル 2 重量部だけを用いた他は合成実施例 2 と同様にして樹脂 8 重量部を得た。

#### 【0084】 実施例 1

アルミニウム蒸着ベースに、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体 (積水化学、エスレック MF-10) 10 重量部を 1000 重量部のメチルエチルケトンに溶かし、ワイヤーバーで塗布して 0.1  $\mu$  の中間層とした。

【0085】 次に、電荷発生物質として X 型フタロシアニン (CGM-1) 10 重量部とホール輸送剤 (C-23) 60 重量部、これに電子輸送剤 (D-18) 20 重量部を加え、本発明の樹脂 (A-25) 85 重量部、溶媒としてジクロロエタン 700 ml を加えサンドグラインダー中で分散して分散液を得た。

【0086】 該分散液 750 ml にイソシアナート化合物 (B-11) 15 重量部を加えた後、前記中間層の上にブレードで塗布したのち 100℃ で 2 時間乾燥して厚さ 25  $\mu$  の単層感光体を作った。

#### 【0087】 実施例 2～5

実施例 1 において本発明の樹脂 (A-25) を、本発明の樹脂 (A-28)、(A-30)、(A-33) または (A-38) にそれぞれ代えた他は実施例 1 と同様にして単層感光体を得た。

#### 【0088】 比較例 1

実施例 1 においてイソシアナート化合物を添加しない以外は実施例 1 と同様にして単層感光体を得た。

#### 【0089】 比較例 2

実施例 1 において本発明の樹脂 (A-25) を、比較合

成例 1 の樹脂に代えた他は実施例 1 と同様にして単層感光体を得た。

#### 【0090】 比較例 3

実施例 1 において本発明の樹脂 (A-25) を、ポリカーボネート (三菱ガス化学 PCZ200) に代え、かつ通常の感光体製造で使われているようにシリコンオイル KF-54 (信越化学製) の 1% ジクロロエタン溶液を塗布液 10 重量部あたり 0.1 重量部を添加した他は実施例 1 と同様にして単層感光体を得た。

【0091】 (評価 1) 実施例 1～5、比較例 1～3 の感光体をそれぞれ直径 12.5 cm の円形に裁断し、気温 20℃ 湿度 50% の環境下において、加重 400 g、摩耗輪 CS-5、回転速度 70 rpm の条件でテーバー摩耗試験器 (東洋精機社) にて 1000 回転させて表面を削った。削る前後で感光体サンプルの重さを測定し、減耗量 (mg) とした。なお、この減耗量数値 (mg) の約 1/15 が膜厚の減少量 ( $\mu$ ) である。

【0092】 また上記減耗量測定時での削る前後で感光体サンプルについて水に対する接触角を CA-DT-A 型 (協和界面科学製) を用いて液滴法にて測定を行った。

【0093】 (評価 2) 更にアルミニウム蒸着ポリエステルベースの代わりに、アルミニウムドラム上に塗布した他は実施例 1～5 および比較例 1～3 の感光体と同様にして感光体を作製し、これらの感光体をデジタル複写機「Konica 7728」改造機 (帯電を + に変更したもの) に搭載し、画像形成を行い、1 万プリント後の画像について付着が原因と思われる白スジ欠陥である白スジ (ベタ灰色画像で評価) の有 (○) 無 (×) を調べた。白スジ欠陥とはトナーもしくは紙粉などの付着に起因すると考えられる画像欠陥の事である。

#### 【0094】

【表 1】

実施態様	減耗量 (mg)	接触角		1 万プリント後の画像
		減耗前 (度)	減耗後 (度)	
実施例 1	1.9	100	96	○
実施例 2	1.8	98	95	○
実施例 3	2.0	99	94	○
実施例 4	2.1	101	96	○
実施例 5	2.2	98	94	○
比較例 1	4.5	99	94	○
比較例 2	2.0	86	84	×
比較例 3	2.8	98	86	×

【0095】 表 1 から明らかなように、本発明の感光体は減耗が少なく、かつ白スジなどの画像欠陥がない。これに対してフッ素やケイ素を含む有機基で変性していない、接触角の小さい比較例 2 は減耗は少ないものの白スジが見られる。また良く使われているポリカーボネート (比較例 3) の場合は初期の接触角は大きいものの、減耗後は低下し、実機テストでも白スジが見られる。これは膜表面に配向しているシリコンオイルが消耗して

る事と関連していると考えられる。

#### 【0096】 実施例 6

外径 80 mm のアルミドラムを用意し、ポリアミド樹脂 (東レ製 CM8000) のメタノール溶液を浸漬塗布して厚さ 0.3  $\mu$  の中間層を形成した。

【0097】 次に、ホール輸送物質 (C-23) 75 部、ポリカーボネート樹脂 100 部、ジクロロエタン 80 部からなる CTL 塗布液を作り浸漬塗布し、90℃ で

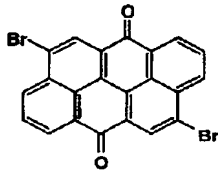
1時間乾燥して厚さ20 $\mu$ の電荷輸送層(CTL)を形成した。

【0098】一方、別に下記ジプロムアンスアンスロン(CGM-2)35重量部と本発明の樹脂(A-25)20重量部に溶媒としてジクロルエタン900部を加えサンドグラインダー中で分散した。得られた分散液にホール輸送物質(C-23)60重量部、電子輸送剤(D-18)20重量部を加え、本発明の樹脂(A-25)65重量部を追加した。上記分散液1000部あたりイソシアナート化合物(B-8)15重量部を加え、この塗布液を前記CTL上に浸漬塗布したのち100℃で2時間乾燥して厚さ5 $\mu$ の電荷発生層(CGL)として逆層感光体を得た。

【0099】

【化39】

CGM-2



【0100】実施例7~10

実施例6において本発明の樹脂(A-25)を、本発明の樹脂(A-28)、(A-30)、(A-33)または(A-38)にそれぞれ代えた他は同様にして逆層感光体をそれぞれ得た。

【0101】比較例4

実施態様	減耗量 (mg)	静電特性			
		初期		1000回後	
		Vb(v)	Vw(v)	Vb(v)	Vw(v)
実施例6	3.0	760	60	750	60
実施例7	2.8	750	55	745	55
実施例8	2.9	745	60	740	55
実施例9	2.8	755	55	750	50
実施例10	3.1	760	55	755	55
比較例4	8.0	750	50	745	45
比較例5	2.9	740	45	730	40
比較例6	6.1	755	50	750	50

【0107】表2から明らかなように、本発明の架橋バインダーはポリカーボネート樹脂と比較しても静電特性では遜色無い。また、減耗に対する影響では本実験のような顔料濃度が高い場合にはより大きな差になって現れている。

【0108】

【発明の効果】本発明により、第一には、高い機械的な耐久性を有し、クリーニング特性および紙粉付着性が改善された正帯電電子写真感光体を提供することができた。

【0109】第二には、かかる性能に加えて電荷輸送物質との相溶性に優れ、電気的特性の湿度依存性が小さい

イソシアナート化合物を添加しない以外は実施例6と同様にして逆層感光体を得た。

【0102】比較例5

実施例6において本発明の樹脂(A-25)を、比較合例1の樹脂に代えた他は同様にして逆層感光体を得た。

【0103】比較例6

実施例6において本発明の樹脂(A-25)を、ポリカーボネート(三菱ガス化学PCZ200)に代え、かつ通常の感光体製造で使われているようにシリコンオイルKF-54(信越化学製)の1%ジクロルエタン溶液を塗布液10重量部あたり0.1重量部添加した他は実施例6と同様にして逆層感光体を得た。

【0104】(評価3)上記感光体ドラムをコニカ社製UBix-3035の改造機(帯電を正に改造)に装着し、相対湿度50%、20℃の雰囲気中で1000回の実写ランニングを行った。繰り返し前後における黒紙電位(Vb)および白紙電位(Vw)を求めた。

【0105】(評価4)実施例6~10における保護層用の塗布液をブレードでペットベースに塗布して20 $\mu$ の層とし、直径12.5cmの円形に裁断し、気温20℃湿度50%の環境下において、加重400g、摩耗輪CS-5、回転速度70rpmの条件でテーバー摩耗試験器(東洋精機社)にて1000回転させて表面を削った。削る前後でサンプルの重さを測定し、減耗量とした。

【0106】

【表2】

正帯電電子写真感光体を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】現在主流になっている負帯電電子写真感光体の一例を示す概略断面図

【図2】正帯電電子写真感光体(単層電子写真感光体)の一例を示す概略断面図

【図3】正帯電電子写真感光体(顔料層を上層にした逆層構成電子写真感光体)の一例を示す概略断面図

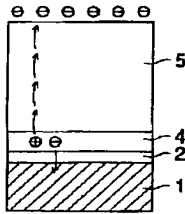
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 中間層
- 3 感光層

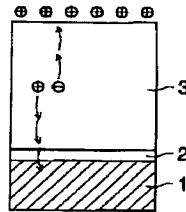
4 CGL

5 CTL

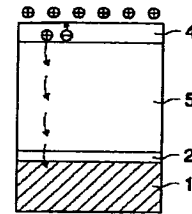
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 20/54

C 0 8 G 65/40

識別記号

F I

C 0 8 F 20/54

C 0 8 G 65/40

テーマコード\* (参考)

(72) 発明者 濱口 進一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 木下 昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

F ターム (参考) 2H068 AA03 AA13 AA21 AA28 AA31

AA34 AA36 BB06 BB07 BB08

BB10 BB16 BB30 BB57 FA03

FA30 FC02

4J005 AA24 BD04 BD05 BD08

4J034 BA03 DC02 DC16 DC25 DC35

DC37 DC42 DC43 DD06 DD07

DD08 DD11 DP13 DP18 DP20

HA01 HA06 HA07 HA08 HA09

HB03 HB12 HB15 HB17 HC03

HC09 HC12 HC13 HC17 HC22

HC45 HC46 HC52 HC53 HC61

HC63 HC64 HC65 HC67 HC70

HC71 HC73 MA14

4J100 AB02Q AB04Q AB07Q AB07R

AB08Q AD02R AF15P AF15Q

AG08P AG08Q AG75Q AH35P

AL03S AL08P AL08Q AL09R

AL11Q AM21Q AQ26Q BA03P

BA03R BA15Q BA28R BA29R

BA72P BA80P BB18P BB18Q

BB18R BC43P BC43Q BC43R

CA04 CA05 CA06 HA08 HA43

JA37